**ניסוי מספר 34 – טיטרציות חימצון חיזור.**

# מ ט ר ת ה נ י ס ו י

**מציאת ריכוז מדוייק של תמיסת צריום אמוניום סולפט (Ce(NH4)4(SO4)4) על ידי טיטרציית חימזור עם תמיסת אשלגן פרוציאניד: קביעת הנקודה האקוויולנטית בטיטרציה ע"י אינדיקטור ובשיטה פוטנציומטרית.**

הקדמה :

טיטרציית חימצון חיזור מבוססת על קיומה של תגובת חימצון חיזור בין המטטר למטוטר.

טיטרציה פוטנציומטרית: על מנת לקבוע מהי הנקודה האקוויולנטית בטיטרציה ניתן לטבול בתמיסה המטוטרת שתי אלקטרודות ולעקוב אחר השינוי בהפרש הפוטנציאלים ביניהן – כאשר באזור הנקודה האקוויולנטית השינוי גדול במיוחד. האלקטרודות המשמשות בטיטרציה הינן אלקטרודת אינדיקטור, למשל חוט פלטינה, אשר הפוטנציאל שלה משתנה בהתאם להרכב התמיסה המטוטרת, ואלקטרודת רפרנס אשר הינה בעלת פוטנציאל קבוע למשל אלקטרודת קלומל.

בין שתי האלקטרודות צריך להיות גשר מלח ופוטנציומטר .לעיתים, שתי האלקטרודות וגשר המלח נמצאים יחד באותו שרוול ואז האלקטרודה נקראת אלקטרודה משולבת. האלקטרודה המשולבת מחוברת לפוטנציומטר בו ניתן לקרוא מהו הפרש הפוטנציאלים בין אלקטרודת האינדיקטור לאלקטרודת הרפרנס. לחילופין, ניתן לקבוע את הנקודה האקוויולנטית בטיטרציה בעזרת אינדיקטור מתאים.

על מנת לכייל את תמיסת הצריום אמוניום סולפט (בה יעשה שימוש בהמשך הניסוי) מטטרים אותה בעזרת תמיסת אשלגן פרוציאניד. במהלך הטיטרציה מתרחשת תגובת חימצון חיזור בין יוני הצריום הארבע ערכי ובין יוני הברזל הדו ערכי. Fe2+ + Ce4+ ⇄ Fe3+ + Ce3+

כמו כל תגובת חימצון-חיזור גם את המערכת הזו אפשר לתאר כתא אלקטרוכימי:

תאור מספר 1

כאשר:

SHE הינה אלקטרודת מימן סטנדרטית (אלקטרודת רפרנס).

והפוטנציאל של אלקטרודת הפלטינה ביחס לאלקטרודת המימן הסטנדרטית נקבע בהתאם לנטייה של Fe3+ ו- Ce4+ לקבל אלקטרונים.-נטיה זו תלויה בריכוזי היונים המתאימים בתמיסה.

מכיוון שהתגובה המתרחשת הינה מהירה מאוד והפיכה הרי שבכל רגע ורגע במהלך הטיטרציה מגיעה המערכת לשיווי משקל.

**מה קורה במצב של שיווי משקל מבחינת פוטנציאלים?**

אילו היינו יוצרים את התא הבא: Pt\Fe2+,Fe3+||Ce3+,Ce4+\Pt

הרי שפוטנציאל התא היה מחושב לפי: Ecell=Ecathode-Eanode

כידוע במצב של שיווי משקל פוטנציאל התא שווה לאפס ולכן פוטנציאל הקתודה שווה לפוטנציאל האנודה ונקבל:

כאשר Esystem הינו הפרש הפוטנציאלים הנמדד בין אלקטרודת הפלטינה לאלקטרודת המימן (ראה תאור מספר 1)-יקרא בהמשך פוטנציאל האלקטרודה.

על מנת לחשב את Esystem משתמשים בריכוזי החומר המטוטר עבור ערכים שלפני הנקודה האקוויוולנטית.ובריכוזי החומר המטטר עבור ערכים שאחרי הנקודה האקוויוולנטית.

בנקודה האקוויולנטית נקבל כי יחס הריכוזים בתמיסה המטוטרת הינו:

[[Fe3+]= [Ce3+]

[Fe2+]= [Ce4+]

והפוטנציאל הנמדד הינו:

טיטרציה עם אינדיקטור: בטיטרציה אותה תבצעו במעבדה תקבעו את הנקודה האקוויולנטית ע"י אינדיקטור בשם די פניל אמינו סולפונט. זהו חומר אשר משנה את צבעו כתוצאה מכך שהוא מתחזר/מתחמצן. מכאן, ששינוי הצבע שלו תלוי בפוטנציאל המערכת ( הפוטנציאל הנמדד ע"י הפוטנציומטר).

ניתן לרשום באופן כללי את תגובת החיזור של האינדיקטור כך:

Inox + ne- ⇄ Inred

ואת פוטנציאל החיזור ניתן לרשום כך:

השינוי האופייני בצבע, בין הצורה המחומצנת לצורה המחוזרת מתקבל כאשר היחס בין ריכוזיהן הינו בערך 10.

לפיכך, נקבל שינוי בצבע האינדיקטור כאשר פוטנציאל המערכת   
( פוטנציאל האלקטרודה) יהיה:

אנו עוקבים אחר שינוי בצבע האינדיקטור מחסר צבע לסגול. משמע מהצורה המחוזרת לצורה המחומצנת. (האינדיקטור עובר חימצון). כאשר פוטנציאל המערכת (פוטנציאל האלקטרודה) שווה לפוטנציאל החימזור של האינדיקטור הרי שהאחרון יכול לעבור חימצון ע"י הצורונים הקיימים בתמיסה .

(אין ספק שהצורונים שיכולים לחמצן את האינדיקטור הם יוני ברזל תלת ערכי ויוני צריום ארבע ערכי. האינדיקטור יחומצן ע"י הצורון שנמצא בעודף בתמיסה בסמוך לנקודה האקוויולנטית.

**מהלך הניסוי**

**הכנה וכיול של תמיסת צריום אמוניום סולפט**

**טיטרציה בנוכחות אינדיקטור**

להכנת 250 סמ"ק תמיסת צריום אמוניום סולפט בריכוז 0.025N :

* שקול 3.8 גר' של המלח צריום אמוניום סולפט במאזניים חצי-אנליטיים.
* העבר אותו לכוס של 400 סמ"ק
* הוסף 60 סמ"ק (במשורה) חומצה H2SO4 12.5%
* הוסף 190 מ"ל (במשורה) מים במנות קטנות, כל פעם ערבב באמצעות מגנט עד שהמלח יתמוסס ולא תהיה עכירות.
* את התמיסה שהתקבלה הכנס לביורטה.
* את שארית את התמיסה שמור עד סוף הניסוי.

להכנת 3 מנות של תמיסת אשלגן פרוציאניד:

* שקול במדויק (במאזניים אנליטיים) שלוש מנות, כל אחת בת 0.1 גר' אשלגן פרוציאניד (K4Fe(CN)6·3H2O). הכנס כל מנה לכוס של 250 מ"ל.
* הכן תמיסה המכילה- 25 סמ"ק 12.5% H2SO4 ו- 75 סמ"ק מים.
* **לאחר** הכנת תמיסת החומצה המהולה הוסף אותה לכוס המכילה מנה של אשלגן פרוציאניד.
* הוסף 5 טיפות מתמיסת האינדיקטור דיפניל-אמינו-סולפונט בדייקנות וטטר בעזרת תמיסה של צריום אמוניום סולפטCe(NH4)4(SO4)4) ) עד להופעת צבע סגול.
* במהלך הטיטרציה מתרחשת התגובה:

(1) Ce+4 + [Fe(CN)6]-4 Ce+3+ [Fe(CN)6]-3

חזור על הטיטרציה פעמיים נוספות. ( בסך הכל עליך לבצע שלוש טיטרציות בנוכחות אינדיקטור) חשב את ריכוזה של תמיסת הצריום אמוניום סולפט.

**טיטרציה פוטנציומטרית:**

להכנת 3 מנות של תמיסת אשלגן פרוציאניד:

* שקול במדויק (במאזניים אנליטיים) שלוש מנות, כל אחת בת 0.1 גר' אשלגן פרוציאניד (K4Fe(CN)6·3H2O). הכנס כל מנה לכוס של 250 מ"ל.
* הכן תמיסה המכילה- 25 סמ"ק 12.5% H2SO4 ו- 75 סמ"ק מים.
* **לאחר** הכנת תמיסת החומצה המהולה הוסף אותה לכוס המכילה מנה של אשלגן פרוציאניד.
* טבול בכוס אלקטרודת קלומל ואלקטרודת פלטינה וחבר אותן לוולטמטר (כוון על 2000mV).
* טטר בעזרת תמיסה של צריום אמוניום סולפטCe(NH4)4(SO4)4) ). ערוך 3 טיטרציות עדינות (תחילה בקפיצות של 0.5 מ"ל ובקרבת הנקודה האקוויולנטית בקפיצות של 0.1 מ"ל). חשב את ריכוזה של תמיסת הצריום אמוניום סולפט לפי עקומת הטיטרציה והגרף של הנגזרת הראשונה.
* במהלך הטיטרציה מתרחשת התגובה:

(1) Ce+4 + [Fe(CN)6]-4 Ce+3+ [Fe(CN)6]-3

**בדו"ח**

דון בשני סוגי הטיטרציות. האם האינדיקטור הנבחר אכן מתאים לטיטרציה? האם הפוטנציאל הנמדד בנקודה האקוויולנטית אכן מתאים לפוטנציאל התאורטי בנקודה זו?

להלן נתונים ספרותיים בהם עליך להשתמש :

עבור האינדיקטור דיפניל-אמינו-סולפונט   
צבע הצורה המחוזרת ( reduced form) הוא חסר צבע

צבע הצורה המחומצנת (oxidized form) הוא סגול

פוטנציאל החימזור הוא 0.84-0.90 וולט כנגד אלקטרודת מימן סטנדרטית (SHE)

פוטנציאל החימזור של אלקטרודת קלומל בטמפ' החדר הינו 0.244 וולט.

משמע כדי לעבור מפוטנציאל כנגד קלומל לפוטנציאל כנגד אלקטרודת מימן סטנדרטית יש להוסיף 0.244 וולט.

Ce4++e- ⇄ Ce3+ E0=+1.44V

[Fe(CN)6]-3 + e- ⇄[Fe(CN)6]-4 E0~0.36V

\*\*\* הפוטנציאלים הנתונים הם כנגד אלקטרודת מימן סטנדרטית. פוטנציאל החימזור של הצמד פריציאניד פרוציאניד תלוי בחוזק היוני בתמיסה ועל כן הערך הרשום אינו מדוייק.